



2003-197050

Name of Documents: Patent Application

Docket Number: SOPA0305

To: Director of the Patent Office, Esq.

IPC: C08L 63/00
C08L 83/10
C08L 79/08

Inventor(s):
Address: c/o Ube Laboratories,
Ube Industries, Ltd., 1978-96,
O-Aza Kogushi, Ube-shi, Yamaguchi,
Japan
Name: Masahiro Naiki
Masayuki Kinouchi

Applicant(s):
Registration Number; 000000206
Name; UBE INDUSTRIES, LTD.
Representative Kazumasa Tsunemi

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 7 月 1 5 日
Date of Application:

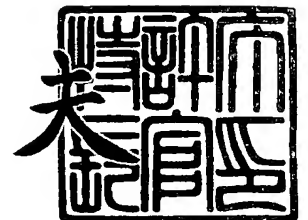
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 9 7 0 5 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 9 7 0 5 0]

出 願 人 宇 部 興 産 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 5 4 1 4



【書類名】 特許願

【整理番号】 SOPA0305

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 63/00
C08L 83/10
C08L 79/08

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 - 9 6 宇部興産株式会
社 宇部研究所内

【氏名】 内貴 昌弘

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 - 9 6 宇部興産株式会
社 宇部研究所内

【氏名】 木内 政行

【特許出願人】

【識別番号】 000000206

【氏名又は名称】 宇部興産株式会社

【代表者】 常見 和正

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012254

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

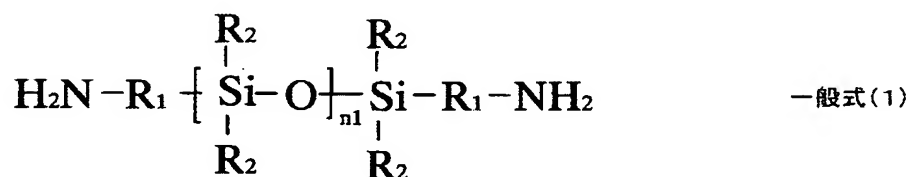
【発明の名称】 絶縁膜用組成物、絶縁膜、及び、絶縁膜の形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) エポキシ基との反応性を有する置換基を有し且つポリシロキサン骨格を含有してなる有機溶剤可溶性樹脂 100 重量部、(b) エポキシ化合物 0.5～30 重量部、及び、(c) 有機溶媒を含有してなる絶縁膜用組成物であって、(a) のエポキシ基との反応性を有する置換基と (b) のエポキシ基との数量比が 1:1～13:1 になるように構成されたことを特徴とする絶縁膜用組成物。

【請求項 2】 エポキシ基との反応性を有する置換基を有し且つポリシロキサン骨格を含有してなる有機溶剤可溶性樹脂が、テトラカルボン酸成分と、一般式 (1) で示されるジアミノポリシロキサン 45～95 モル%、エポキシ基との反応性を有する置換基を持った芳香族ジアミン 0.5～40 モル%、及び、前記ジアミノポリシロキサン及びエポキシ基との反応性を有する置換基を持った芳香族ジアミン以外のジアミン 0～54.5 モル%からなるジアミン成分とから得られる有機溶媒可溶性のポリイミドシロキサンであることを特徴とする請求項 1 に記載の絶縁膜用組成物。

【化 1】



(式中、R₁ は 2 価の炭化水素基又は芳香族基を示し、R₂ は独立に 1 価の炭素水素基又は芳香族基を示し、n₁ は 3～50 の整数を示す。)

【請求項 3】 エポキシ基との反応性を有する置換基が、カルボキシル基または水酸基であることを特徴とする請求項 1～2 のいずれかに記載の絶縁膜用組成物。

【請求項 4】 さらに、(d) 硬化促進剤を、エポキシ基との反応性を有する置換基を有し且つポリシロキサン骨格を含有してなる有機溶剤可溶性樹脂 100

重量部に対して 0.1～10 重量部含有することを特徴とする前記請求項 1～3 のいずれかに記載の絶縁膜用組成物。

【請求項 5】硬化促進剤が 3 級アミン類であることを特徴とする前記請求項 1～4 のいずれかに記載の絶縁膜用組成物。

【請求項 6】さらに、(e) 微細フィラーを 20～150 重量部含有することを特徴とする前記請求項 1～5 のいずれかに記載の絶縁膜用組成物。

【請求項 7】微細なフィラーが、微粉状シリカとタルク、マイカあるいは硫酸バリウムの少なくとも一種とを組み合わせたものであることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の絶縁膜用組成物。

【請求項 8】請求項 1～7 のいずれかに記載の絶縁膜用組成物を加熱処理して得られる硬化絶縁膜。

【請求項 9】請求項 1～7 のいずれかに記載の絶縁膜用組成物を基材に塗布後、50℃～210℃で加熱処理して硬化絶縁膜を形成する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エポキシ基との反応性を有する置換基を有し且つポリシロキサン骨格を含有してなる有機溶剤可溶性樹脂とエポキシ化合物とを含有してなる溶液組成物であって、エポキシ基との反応性を有する置換基とエポキシ化合物のエポキシ基との数量比が 1:1 から 13:1 になるように構成されたことを特徴とする絶縁膜用組成物に関する。本発明の溶液組成物は、基材に塗布後 120℃程度以下の低温での加熱処理によっても硬化絶縁膜を得ることが可能である。また、加熱処理して得られた硬化絶縁膜は基材や封止材料との密着性が特に良好であり、更にスズ潜りが小さくて良好な耐スズメッキ性を有する。そして、本発明の溶液組成物は、貯蔵安定性が優れ、フレキシブル配線基板などの基材上にスクリーン印刷などの方法で良好に塗布が可能であり、それを加熱処理したときに実質的にカールが発生することがなく（非カール性）、得られた硬化絶縁膜の耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性（耐ハンダフラックス性、耐ハンダ銅箔変色性）、耐屈曲性、及び電気特性が優れるので、電子部品などの絶縁膜（保護膜、ソルダレジスト、

層間絶縁層など)を形成するための印刷インキ又は塗布用ワニスとして好適な絶縁膜用組成物として用いられるものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、エポキシ樹脂、芳香族ポリイミド樹脂などを電気電子部品などの絶縁膜(保護膜)として利用することは、例えば、固体素子、半導体集積回路、フレキシブル配線板などの用途において知られている。エポキシ樹脂は耐メッキ性および基材との良好な密着性を有しているが、反面、硬化剤などの併用が必要であり、その硬化剤に係わる保存安定性、二液調製のための作業性などの種々の問題があったり、熱硬化によって形成される絶縁膜が剛直で柔軟性が小さく、屈曲性に劣るものであった。

【0003】

また、一般に芳香族ポリイミド樹脂は、有機溶媒に溶解し難いために、芳香族ポリイミドの前駆体(芳香族ポリアミック酸)の溶液を使用して塗布膜を形成し、次いで乾燥と高温で長時間の加熱処理によってイミド化して芳香族ポリイミドの絶縁膜を形成する必要があるが、保護すべき電気または電子部材自体が熱劣化するという問題があった。

【0004】

このような問題点を解決する方法として、ポリイミドシロキサンのような柔軟性が高く且つ有機溶剤への溶解性が高いポリシロキサン骨格を含有する樹脂とエポキシ樹脂とを含有する絶縁膜用の組成物(例えば特許文献1～3参照)が知られている。これらの絶縁膜用組成物ではポリシロキサン骨格を含有する樹脂中にエポキシ基との反応性を有する置換基を有するセグメントが好適に導入される。しかしながら、導入されるエポキシ基との反応性を有する置換基とエポキシ化合物のエポキシ基との数量比については詳細に検討されておらず、前記特許文献の実施例で具体的に開示された組成物は、エポキシ基との反応性を有する置換基とエポキシ化合物のエポキシ基との数量比が0.1:1～0.5:1程度で、エポキシ基との反応性を有する置換基よりもエポキシ化合物のエポキシ基が多量になるように配合されたものであった。

そして、このような組成物には、ポリシロキサン成分が多量に含まれるために、ある種の封止材料（エポキシ樹脂組成物）と密着性が充分ではないという問題があった。

【0005】

また、電気電子部品などの絶縁膜を形成する場合、例えばTABテープなどの銅箔で配線パターンが形成された絶縁テープ基材では、インナーリードやハンダボール端子などの接続部分を除いて回路を保護するために絶縁膜用組成物を塗布後加熱処理して絶縁膜（保護膜）が形成される。次いで接続部分の銅箔表面はスズメッキされて、その後ICなどの電子部品が接続される。

このスズメッキをおこなうとき、絶縁膜の端部から絶縁膜と銅箔との隙間にスズが浸入するスズ潜りがおこり、更にこの部分で銅箔がえぐれて孔触が形成される。このようなスズ潜り及び銅箔がえぐれた孔触は、銅箔が屈曲する時に応力集中によって破断の原因になる可能性がある。

このため、その硬化絶縁膜の耐スズメッキ性であるスズ潜りを小さくするために種々の検討がされて、従来250 μ m程度であったスズ潜りを100 μ m弱程度に改良した溶液組成物が開示されている。（特許文献3参照）しかしながら、この溶液組成物は溶液粘度を400ポイズ以上の高粘度にしなければならず、更に改良の余地があった。

【0006】

また、電気電子部品の小型化が進み、電気電子部品に用いられる銅箔の厚みがどんどん薄くなり例えば12 μ m程度の薄い銅箔が用いられると、前記のようなスズ潜り及び銅箔がえぐれた孔触の発生は、電気電子回路の信頼性を確保するうえで大きな問題になるため、銅箔で配線パターンが形成された絶縁テープ基材を、先にスズメッキし次いで接続部分以外の部分に絶縁膜用組成物を塗布し加熱処理して絶縁膜を形成する方法が提案されている。（例えば、特許文献4参照）

スズメッキは、通常0.5 μ m程度の厚さで、金バンプと共晶を形成させて接続部を形成するためのものであるが、このスズメッキ層は不安定で室温でどんどんホイスカーが成長し、放置するとショートの原因になる。このため、スズメッキ後数時間以内に120℃程度の温度でアニール処理をおこない、スズメッキ層

の下層部はスズと銅との合金として安定化させ、スズメッキ層の表層部は金バンプと共晶して接続部を形成させるために純スズとして保持する。

この方法では、前記のスズ潜り及び銅箔がえぐれた孔触の問題は生じない。ところが、スズメッキの後で絶縁膜用組成物を硬化させるために 1 6 0 ℃程度の温度で加熱処理すると全てのスズが銅に拡散して合金化するために金バンプと共晶して接続部を形成するための純スズ層を保持することができないという問題が生じた。

このような問題を解決するために、スズメッキ層のアニール処理温度である 1 2 0 ℃程度以下の加熱処理によって硬化絶縁膜を形成することができ、得られた硬化絶縁膜が絶縁膜（保護膜）としての機能を発揮することができる改良された絶縁膜用組成物が求められていた。

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】

特開平 4 - 3 6 3 2 1 号公報

【特許文献 2】

特開平 8 - 2 5 3 6 7 7 号公報

【特許文献 3】

特開平 1 1 - 3 1 0 7 5 4 号公報

【特許文献 4】

特開平 6 - 3 4 2 9 6 9 号公報

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、貯蔵安定性が優れ、フレキシブル配線基板などの基材上にスクリーン印刷などの方法で良好に塗布が可能であり、それを加熱処理したときに実質的にカールが発生することがなく（非カール性）、得られた硬化絶縁膜の耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性（耐ハンダフラックス性、耐ハンダ銅箔変色性）、耐屈曲性、及び電気特性が優れるので、電子部品などの絶縁膜（保護膜、ソルダレジスト、層間絶縁層など）を形成するための印刷インキ又は塗布用ワニスとして好適な絶縁膜用組成物であって、特に、基材に塗布後 1 2 0 ℃程度以下の低温で

の加熱処理によっても硬化絶縁膜を得ることが可能であり、加熱処理して得られた硬化絶縁膜は基材や封止材料との密着性が特に良好であり更にスズ潜りが小さく良好な耐スズメッキ性を有する、絶縁膜用組成物を提供することである。

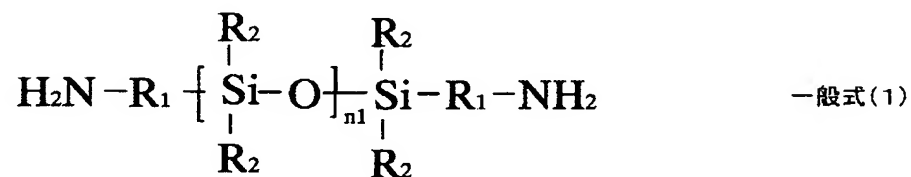
【0009】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、(a) エポキシ基との反応性を有する置換基を有し且つポリシロキサン骨格を含有してなる有機溶剤可溶性樹脂100重量部、(b) エポキシ化合物0.5～30重量部、及び、(c) 有機溶媒を含有してなる絶縁膜用組成物であって、(a) のエポキシ基との反応性を有する置換基と(b) のエポキシ基との数量比が1:1～13:1になるように構成されたことを特徴とする絶縁膜用組成物に関する。

また、エポキシ基との反応性を有する置換基を有し且つポリシロキサン骨格を含有してなる有機溶剤可溶性樹脂が、テトラカルボン酸成分と、一般式(1)で示されるジアミノポリシロキサン45～95モル%、エポキシ基との反応性を有する置換基を持った芳香族ジアミン0.5～40モル%、及び、前記ジアミノポリシロキサン及びエポキシ基との反応性を有する置換基を持った芳香族ジアミン以外のジアミン0～54.5モル%からなるジアミン成分とから得られる有機溶媒可溶性のポリイミドシロキサンであることに関する。

【化2】



(式中、R₁は2価の炭化水素基又は芳香族基を示し、R₂は独立に1価の炭素水素基又は芳香族基を示し、n₁は3～50の整数を示す。)

また、エポキシ基との反応性を有する置換基が、カルボキシル基または水酸基であること、硬化促進剤を、エポキシ基との反応性を有する置換基を有し且つポリシロキサン骨格を含有してなる有機溶剤可溶性樹脂100重量部に対して0.1～10重量部含有すること、硬化促進剤が3級アミン類であること、(e) 微

細フィラーを20～150重量部含有すること、微細なフィラーが、微粉状シリカとタルク、マイカあるいは硫酸バリウムの少なくとも一種とを組み合わせたものであることに関する。

さらに、前記の絶縁膜用組成物を加熱処理して得られる硬化絶縁膜、および、前記の絶縁膜用組成物を基材に塗布後、50℃～210℃で加熱処理して硬化絶縁膜を形成する方法に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】

エポキシ基との反応性を有し且つポリシロキサン骨格を含有した樹脂を主成分とし、これにエポキシ化合物を加えた組成物は、加熱処理による架橋反応によって柔軟性が高い硬化絶縁膜を形成することができる。しかし、この硬化絶縁膜は、主成分を構成する樹脂に含有されたポリシロキサン骨格がエポキシ樹脂などの有機材料に対して密着性が低いので封止材料に対して密着性が劣ると考えられ、また封止材料との密着性を向上させると考えられるエポキシ化合物は少量成分であり且つ硬化絶縁膜では既に架橋構造を形成しているから、封止材料との密着性向上に対して十分な役割を果たし得ないと考えられた。

【0011】

本発明の絶縁膜用組成物は、主成分を構成する樹脂にはポリシロキサン骨格が含有され更にエポキシ化合物は少量成分であるにもかかわらず、エポキシ基との反応性を有する置換基を有し且つポリシロキサン骨格を含有した樹脂におけるエポキシ基との反応性を有する置換基とエポキシ化合物のエポキシ基との数量比が1:1～13:1、好ましくは2:1～12:1の範囲内になるように構成することによって、封止材料との密着性を改良したことを一つの特徴とするものである。

本発明において、エポキシ基との反応性を有する置換基を有し且つポリシロキサン骨格を含有した樹脂におけるエポキシ基との反応性を有する置換基とは、前記樹脂の高分子鎖に置換基として導入されたものであって、高分子鎖の末端の反応性基は含まない。

【0012】

硬化絶縁膜と封止材料との密着性について具体的に説明する。電子部品の実装工程において、通常、まず絶縁膜用組成物は基材に塗布後加熱処理されて硬化絶縁膜が形成され、次いでその硬化絶縁膜と接して液状の封止材料が塗布などによって配置され、加熱処理によって封止材料が硬化される。硬化絶縁膜と硬化した封止材料との界面は十分な密着性が要求される。さもないと、硬化絶縁膜と封止材料とが導線やチップ部品などを保護する役割を果たすことができない。

封止材料の主成分はエポキシ樹脂とノボラック樹脂とからなり極性成分（特にエポキシ基）を多く含むから、硬化絶縁膜が封止材料の極性成分と化学的又は物理的な相互作用を有するものを適当量含んでいれば、封止材料との界面で封止材料と緊密な化学的又は物理的な相互作用が可能となり、硬化絶縁膜は封止材料との密着性が向上すると考えられる。本発明において、硬化絶縁膜と封止材料との緊密な化学的又は物理的相互作用を可能にするものは、硬化後に絶縁硬化膜に残存した、エポキシ基との反応性を有する置換基を有し且つポリシロキサン骨格を含有してなる樹脂中のエポキシ基との反応性を有する置換基である。

【0013】

エポキシ基との反応性を有する置換基を有し且つポリシロキサン骨格を含有してなる樹脂中のエポキシ基との反応性を有する置換基は、絶縁硬化膜の硬化過程でエポキシ化合物のエポキシ基との架橋反応によって消費されるから、絶縁硬化膜に残存する前記エポキシ基との反応性を有する置換基の数量は、組成物中のエポキシ化合物の配合量によって変化する。エポキシ化合物の配合量が多くなると、絶縁硬化膜に残存するエポキシ基と反応性を有する置換基は減少し、また残存したエポキシ基と反応性を有する置換基も多量のエポキシ化合物によって形成されるより密な架橋構造中に組み込まれて自由な動きが抑制されるから、封止材料との界面で封止材料と緊密な化学的又は物理的な相互作用を果たすことができず、封止材料に対する密着性は低下する。一方、エポキシ化合物の配合量が少な過ぎると、必要な密度の架橋構造が得られなくて硬化絶縁膜の耐溶剤性や耐熱性が低下する。

【0014】

本発明は、（a）エポキシ基との反応性を有する置換基を有し且つポリシロキ

サン骨格を含有してなる有機溶剤可溶性樹脂 100 重量部、(b) エポキシ化合物 0.5～30 重量部、及び、(c) 有機溶媒を含有してなる絶縁膜用組成物において、エポキシ基との反応性を有する置換基を有し且つポリシロキサン骨格を含有した樹脂におけるエポキシ基との反応性を有する置換基とエポキシ化合物のエポキシ基の数量比を 1:1～13:1、特に 2:1～12:1 になるように構成すると、得られる硬化絶縁膜は封止材料に対する密着性が優れ且つ耐溶剤性や耐熱性も満足できるものであることを見出してなされたものである。前記エポキシ基との反応性を有する置換基がエポキシ化合物のエポキシ基に比べて数量比で 1 未満になると、封止材料に対する密着性が低下し、また 13 を越えると耐溶剤性や耐熱性が充分ではなくなるから好ましくない。

【0015】

本発明において、エポキシ基との反応性を有する置換基を有し且つポリシロキサン骨格を含有してなる有機溶剤可溶性樹脂は、高分子鎖の末端基又は高分子鎖の置換基として、芳香族ジカルボン酸無水物基、芳香族ジカルボン酸ハーフエステル基、カルボン酸基、水酸基、アミド基などの、エポキシ基と常温では実質的な硬化反応が起らず、例えば 80℃以上の比較的高温において硬化反応が起こり得る基を有しており、且つ高分子鎖がポリシロキサン骨格を含有した樹脂、好ましくは耐熱性や耐薬品性などの観点から、前記高分子鎖がフレキシブルなポリシロキサン骨格とベンゼン環やイミド環などのリジッドなセグメントとを含有した樹脂である。

本発明において、エポキシ基との反応性を有する置換基を有し且つポリシロキサン骨格を含有してなる有機溶剤可溶性樹脂は、限定するものではないが、次に示すようなポリイミドシロキサンが特に好適である。以下、ポリイミドシロキサンを例に挙げて本発明を説明する。

【0016】

本発明におけるエポキシ基との反応性を有する置換基を有し且つポリシロキサン骨格を含有してなる有機溶剤可溶性樹脂として好適なポリイミドシロキサンは、好ましくは、テトラカルボン酸成分と、ジアミノポリシロキサン 45～95 モル%好ましくは 60～95 モル%、エポキシ基との反応性を有する置換基を持っ

た芳香族ジアミン 0.5～40 モル%、及び、前記ジアミノポリシロキサン及び前記エポキシ基との反応性を有する置換基を持った芳香族ジアミン以外のジアミン 0～54.5 モル%（通常、0～30 モル%）とからなるジアミン成分とを、略等モル好ましくはジアミン成分 1 モルに対してテトラカルボン酸成分が 1.0～1.2 モル程度の割合で用いて有機溶媒中で反応して得ることができる。テトラカルボン酸成分が前記より多すぎると得られるポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物の印刷特性が低下するので好ましくない。

【0017】

ポリイミドシロキサンのテトラカルボン酸成分としては、具体的には、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2-ビス(3, 4-ベンゼンジカルボン酸)ヘキサフルオロプロパン、ピロメリット酸、1, 4-ビス(3, 4-ベンゼンジカルボン酸)ベンゼン、2, 2-ビス[4-(3, 4-フェノキシジカルボン酸)フェニル]プロパン、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタンなどの芳香族テトラカルボン酸、又は、それらの酸二無水物や低級アルコールのエステル化物、及び、シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸などの脂環族系テトラカルボン酸、又は、それらの酸二無水物や低級アルコールのエステル化物を好適に挙げることができる。これらのなかでも特に、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、及び、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、又は、それらの酸二無水物や低級アルコールのエステル化物は、ポリイミドシロキサンとしたときの有機溶媒に対する溶解性が優れているので好適である。

また、本発明において、ポリイミドシロキサンのテトラカルボン酸成分中に、

前記で例示したような芳香族テトラカルボン酸成分を 80 モル%以上特に 85 % ~ 100 % 含有することが好ましい。

【0018】

本発明におけるポリイミドシロキサン製のテトラカルボン酸成分は、ジアミンと反応させることが容易なテトラカルボン酸二無水物を用いることが好ましい。

また、テトラカルボン酸二無水物の使用量がジアミンに対して 1.05 倍モル以上で未反応無水環が残存するような場合には、そのままでよいが、エステル化剤で開環ハーフエステル化してもよい。エステル化剤であるアルコール類の使用量は、過剰なテトラカルボン酸二無水物の 1.1 ~ 20 倍当量、特に、1.5 ~ 5 倍当量であることが好ましい。アルコール類の割合が少ないと、未反応の無水環が残って、組成物での貯蔵安定性が劣るものとなり、過剰のアルコール類は不溶分が析出したり貧溶媒となって固形分濃度を低くすることになって印刷による塗膜の形成が容易でなくなるので好ましくない。

エステル化剤を用いた場合は、反応溶液をそのまま用いても構わないが、過剰のアルコール類を加熱や減圧留去して使用することもできる。

【0019】

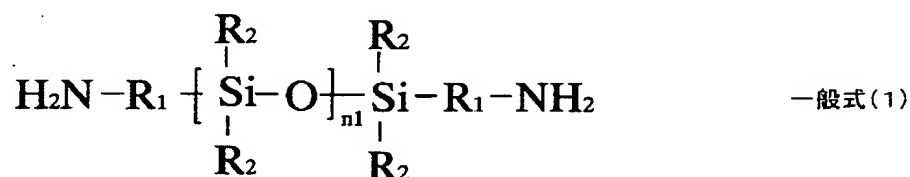
本発明において、ポリイミドシロキサンのジアミン成分は、下記一般式 (1) で示されるジアミノポリシロキサン 45 ~ 95 モル%好ましくは 60 ~ 95 モル%、エポキシ基との反応性を有する置換基を持った芳香族ジアミン 0.5 ~ 40 モル%、及び、前記ジアミノポリシロキサン及び前記エポキシ基との反応性を有する置換基を持った芳香族ジアミン以外のジアミン 0 ~ 54.5 モル% (通常、0 ~ 30 モル%) の割合で使用されることが特に好ましい。いずれかの成分が多すぎたり、少なすぎたりしてこれらの範囲をはずれると得られるポリイミドシロキサンの有機溶媒に対する溶解性が低下したり、他の有機化合物との相溶性が悪くなったり、配線基板上に形成した絶縁膜の曲率半径が小さくなってカールを生じたり、耐屈曲性が低下したり、基材との密着性および耐熱性が低下するので好ましくない。

【0020】

本発明におけるポリイミドシロキサンのジアミン成分を構成する下記一般式 (

1) で示されるジアミノポリシロキサンは、好ましくは、前記式中 R_1 は炭素数 1～6 の 2 価の炭化水素基又はフェニレン基、特にプロピレン基であり、前記式中 R_2 は独立に炭素数 1～5 のアルキル基又はフェニル基であり、前記式中 n_1 は 3～50、特に 3～20 である。 n_1 が 3 未満では得られる絶縁膜の耐屈曲性が悪くなるので好ましくなく、又、 n_1 が 50 を超えるとテトラカルボン酸成分との反応性が低下して得られるポリイミドシロキサンの分子量が低くなったり、ポリイミドシロキサンの有機溶剤に対する溶解性が低くなったり、組成物における他の有機成分との相溶性が悪くなったり、得られる絶縁膜の耐溶剤性が低くなったりするので前記程度のものが好適である。尚、ジアミノポリシロキサンが 2 種以上の混合物からなる場合は、 n_1 はアミノ当量から計算される。

【化 3】



(式中、 R_1 は 2 価の炭化水素基又は芳香族基を示し、 R_2 は独立に 1 価の炭素水素基又は芳香族基を示し、 n_1 は 3～50 の整数を示す。)

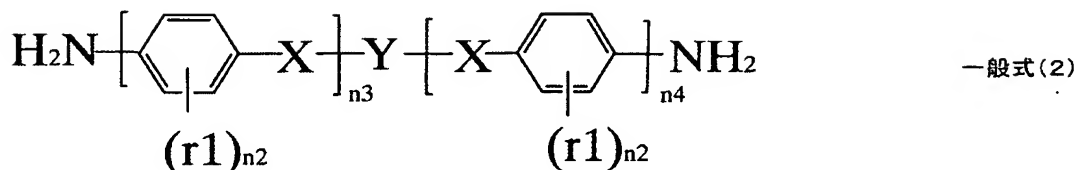
【0021】

前記ジアミノポリシロキサンの具体的化合物の例としては、 α ， ω －ビス（2－アミノエチル）ポリジメチルシロキサン、 α ， ω －ビス（3－アミノプロピル）ポリジメチルシロキサン、 α ， ω －ビス（4－アミノフェニル）ポリジメチルシロキサン、 α ， ω －ビス（4－アミノ－3－メチルフェニル）ポリジメチルシロキサン、 α ， ω －ビス（3－アミノプロピル）ポリジフェニルシロキサン、 α ， ω －ビス（4－アミノブチル）ポリジメチルシロキサンなどが挙げられる。

【0022】

本発明におけるポリイミドシロキサンのジアミン成分を構成するエポキシ基との反応性を有する置換基を持った芳香族ジアミンは、分子中にエポキシ基との反応性を有する置換基を有する芳香族ジアミンであり、好ましくは、下記一般式（2）で示されるジアミンである。

【化 4】



(式中、X及びYは、それぞれ独立に直接結合、CH₂、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂、O、ベンゼン環、SO₂を示し、r1はCOOH又はOHを示し、n2は1又は2であり、n3、n4はそれぞれ独立に0、1又は2、好ましくは0又は1であり、n3及びn4の少なくとも一方は1又は2である。)

【0023】

前記一般式(2)で示されるジアミン化合物としては、2,4-ジアミノフェノールなどのジアミノフェノール化合物類、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2',5,5'-テトラヒドロキシビフェニルなどのヒドロキシビフェニル化合物類、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2,2'-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]プロパン、2,2'-ビス[4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル]プロパン、2,2'-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノ-2,2',5,5'-テトラヒドロキシジフェニルメタンなどのヒドロキシジフェニルアルカン化合物類、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノ-2,2',5,5'-テトラヒドロキシジフェニルエーテルなどのヒドロキシジフェニルエーテル化合物類、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジヒドロ

キシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラハイドロキシジフェニルスルホンなどのヒドロキシジフェニルスルホン化合物類、2, 2-ビス〔4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル〕プロパンなどのビス(ヒドロキシフェニキシフェニル)アルカン化合物類、4, 4'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ビフェニルなどのビス(ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル化合物類、2, 2-ビス〔4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル〕スルホンなどのビス(ヒドロキシフェニキシフェニル)スルホン化合物類などの、分子中に水酸基を有するジアミン化合物を好適に挙げることができる。

【0024】

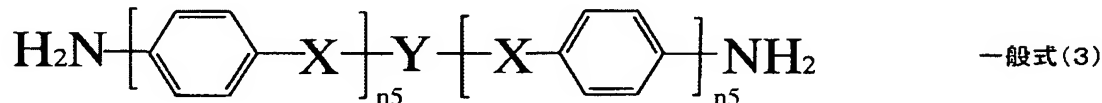
更に、前記の一般式(2)で示されるジアミン化合物としては、3, 5-ジアミノ安息香酸、2, 4-ジアミノ安息香酸などのベンゼンカルボン酸類、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシビフェニルなどのカルボキシビフェニル化合物類、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボキシジフェニルメタン、2, 2-ビス〔3-アミノ-4-カルボキシフェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-アミノ-3-カルボキシフェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔3-アミノ-4-カルボキシフェニル〕ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシビフェニルなどのカルボキシジフェニルアルカン化合物類、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルエーテルなどのカルボキシジフェニルエーテル化合物類、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキ

シジフェニルスルホンなどのカルボキシジフェニルスルホン化合物類、2, 2-ビス〔4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル〕プロパンなどのビス(カルボキシフェノキシフェニル)アルカン化合物類、4, 4'-ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)ビフェニルなどのビス(カルボキシフェノキシ)ビフェニル化合物類、2, 2-ビス〔4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル〕スルホンなどのビス(カルボキシフェノキシフェニル)スルホン化合物類などの、分子中にカルボキシル基を有するジアミン化合物を好適に挙げることができる。

【0025】

本発明におけるポリイミドシロキサン của ジアミン成分を構成する前記ジアミノポリシロキサン及びエポキシ基との反応性を有する置換基を持った芳香族ジアミン以外のジアミンは、特に限定されるものではないが、下記一般式(3)で示される芳香族ジアミンが好適である。

【化5】



(式中、X及びYは、それぞれ独立に直接結合、CH₂、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂、O、ベンゼン環、SO₂を示し、n5は1又は2である。)

【0026】

前記一般式(3)で示される芳香族ジアミンは、具体的には、1, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジアミノベンゼン、2, 4-ジアミノトルエン、1, 4-ジアミノ-2, 5-ジハロゲンベンゼンなどのベンゼン1個を含むジアミン類、ビス(4-アミノフェニル)エーテル、ビス(3-アミノフェニル)エーテル、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、ビス(3-アミノフェニル)メタン、ビス(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス(3-アミノフェニル)スルフィド、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン

、*o*-ジアニシジン、*o*-トリジン、トリジンスルホン酸類などのベンゼン 2 個を含むジアミン類、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノフェニル) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノフェニル) ベンゼン、 α , α' -ビス (4-アミノフェニル) - 1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス (4-アミノフェニル) - 1, 3-ジイソプロピルベンゼンなどのベンゼン 3 個を含むジアミン類、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、4, 4'- (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、9, 9-ビス (4-アミノフェニル) フルオレン、5, 10-ビス (4-アミノフェニル) アントラセンなどのベンゼン 4 個以上を含むジアミン類などのジアミン化合物が挙げられる。

また、ヘキサメチレンジアミン、ジアミノドデカンなど脂肪族ジアミン化合物を上記ジアミンと共に使用することができる。

【0027】

本発明におけるポリイミドシロキサンは、特に限定するものではないが、例えば、次の方法で得ることができる。

(1) テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを略等モル使用し、有機極性溶媒中で連続的に 15～250℃で重合及びイミド化させてポリイミドシロキサンを得る方法。

(2) テトラカルボン酸成分とジアミン成分とをそれぞれ分けて、まず過剰量のテトラカルボン酸成分とアミン成分 (例えばジアミノポリシロキサン) とを有機極性溶媒中 15～250℃で重合及びイミド化させて平均重合度 1～10 程度の末端に酸無水物基 (又は、酸、そのエステル化物) を有するイミドシロキサンオリゴマーを調製し、別にテトラカルボン酸成分と過剰量のジアミン成分とを有機極性溶媒中 15～250℃で重合及びイミド化させて平均重合度 1～10 程度の末端にアミノ基を有するイミドオリゴマーを調製し、次いでこの両者を、酸成分とジアミン成分とが略等モルになるように混合して 15～60℃で反応させて、さらに 130～250℃に昇温して反応させて、ブロックタイプのポリイミドシ

ロキサンを得る方法。

(3) テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを略等モル使用し、有機極性溶媒中でまず 20～80℃で重合させてポリアミック酸を得た後に、そのポリアミック酸をイミド化してポリイミドシロキサンを得る方法。

【0028】

上述の方法でポリイミドシロキサンを得る際に使用される有機極性溶媒としては、含窒素系溶媒、例えばN，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタムなど、硫黄原子を含有する溶媒、例えばジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ヘキサメチルスルホルアミドなどフェノール系溶媒、例えばクレゾール、フェノール、キシレノールなど、ジグリム系溶媒、例えばジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（トリグリム）、テトラグリムなど、酸素原子を分子内に有する溶媒、例えばアセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコール、ジオキサン、テトラヒドロフランなど、その他ピリジン、テトラメチル尿素などを挙げることができる。また必要に応じてベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒やソルベントナフサ、ベンズニトリルなど他の有機溶媒を併用してもよい。

【0029】

本発明において、ポリイミドシロキサンは、前記(1)～(3)などいずれの方法で得られたものを使用してもよいが、有機溶媒に少なくとも3重量%以上、好ましくは5～60重量%、特に5～50%程度の高濃度で溶解させることができるもので、25℃の溶液粘度（E型回転粘度計）が1～10000ポイズ、特に1～100ポイズであることが好ましい。

本発明において、ポリイミドシロキサンはより高分子量のものが好ましく更にイミド化率が高いものが好ましい。分子量の目安としての対数粘度（測定濃度：0.5g/100ミリリットル、溶媒：N-メチル-2-ピロリドン、測定温度：30℃）は、0.10以上、特に0.15～2更に0.15～0.8のものが

溶液組成物としての取り扱い易さ、硬化後の膜の強度、伸度などの機械的物性の点から好ましい。また、赤外吸収スペクトルから求められるイミド化率は、90%以上特に95%以上更に実質的に100%のものが好ましい。

【0030】

本発明のポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物を構成するエポキシ化合物は、複数のエポキシ基を有する化合物であって、エポキシ当量が100～4000特に100～3000の液状又は固体状のエポキシ樹脂が好ましい。エポキシ化合物のエポキシ当量が4000以上では、得られる絶縁膜用組成物が高粘度化し易く取り扱いが容易ではなくなる。

具体的には、例えば、ジャパンエポキシレジン社製 エピコート806、エピコート807、エピコート825、エピコート827、エピコート828、エピコート1001、エピコート1002、エピコート1003、エピコート1004、エピコート1055、エピコート1004AF、エピコート1007、エピコート1009、エピコート1010、エピコート4004P、エピコート4007P、大日本インキ化学工業株式会社製 EPICLON840、EPICLON850、EPICLON860、EPICLON1055、EPICLON3050、EPICLON3050、EPICLON4050、EPICLON7050、EPICLONAM-040-P、EPICLONHM091、EPICLONHM-101、EPICLON830、EPICLON835などのビスフェノールA型やビスフェノールF型のエポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン社製 エピコート152、エピコート154、エピコート157S65、エピコート157S70、エピコート1032S50、エピコート1032H60、大日本インキ化学工業株式会社製 EPICLONN-660、EPICLONN-665、EPICLONN-670、EPICLONN-673、EPICLONN-680、EPICLONN-695、EPICLONN-740、EPICLONN-770、EPICLONN-775、EPICLONN-865、チバガイギー製 MT0163、ナガセケムテックス株式会社製 デナコールEX-321、デナコールEX-411、デナコールEX-622などの3官能以上のエポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン社製 エピコートYX4000

、エピコート YL 6640 などのビフェノール型エポキシ樹脂、ナガセケムテックス株式会社製 デナコール EX-201、デナコール EX-211、デナコール EX-212、デナコール EX-252、デナレックス R-45 EPT、宇部興産株式会社製 ハイカー E T B N 1300×40 などの 2 官能エポキシ樹脂などを挙げることができる。

【0031】

本発明において、エポキシ化合物の使用量は、ポリイミドシロキサン 100 重量部に対して、0.5～30 重量部、好ましくは 0.5～20 重量部である。使用量が多すぎるとゲル化し易くなったり密着性が低下し、少なすぎると加熱処理後の硬化絶縁の耐熱性や耐薬品性悪くなるので上記範囲が好ましい。

【0032】

本発明において、エポキシ化合物と共にヒドラジン類、イミダゾール類、3 級アミン類などのエポキシ化合物の硬化反応を促進する硬化促進剤を添加することが好ましい。

特に、3 級アミン類を硬化促進剤として添加すると、その絶縁膜用組成物は、基材に塗布後 120℃程度以下の低温で加熱処理することによって硬化絶縁膜（保護膜）を容易に得ることができるので極めて好適である。本発明において好適に用いることができる 3 級アミン類としては、具体的には、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、N, N-ジメチルベンジルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサレンジアミン、トリエチレンジアミン、2-ジメチルアミノメチルフェノール、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、ジモルホリノジエチルエーテル、1, 4-ジメチルピペラジン、シクロヘキシルジメチルアミンなどを挙げることができ、特に 1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンを好適に挙げることができる。

また、3 級アミン類などの硬化促進剤は、エポキシ基との反応性を有する置換基を有し且つポリシロキサン骨格を含有してなる有機溶剤可溶性樹脂 100 重量部に対して 0.1～10 重量部好ましくは 0.1～5 重量部使用するのが好適である。使用量が 10 重量部特に 20 重量部を超えると耐溶剤性や電気的性質が悪くなり、少なすぎると 120℃程度の低温での硬化に長時間を要するので上記範

囲が好ましい。

【0033】

本発明のポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物を構成する有機溶媒としては、ポリイミドシロキサンを調製するときの反応に使用した有機溶媒をそのまま使用することができるが、好適には、含窒素系溶媒、例えばN，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタムなど、含硫黄原子溶媒、例えばジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ヘキサメチルスルホルアミドなど、含酸素溶媒、例えばフェノール系溶媒、例えばクレゾール、フェノール、キシレノールなど、ジグリム系溶媒例えばジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（トリグリム）、テトラグリムなど、アセトン、アセトフェノン、プロピオフェノン、エチレングリコール、ジオキサン、テトラヒドロフランなどを挙げることができる。特に、N-メチル-2-ピロリドン、N，N-ジメチルスルホキシド、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド、 γ -ブチロラクトン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどを好適に使用することができる。

【0034】

更に、本発明の絶縁膜用組成物においては、微細フィラーを含有することが好ましい。微細無機フィラーとしては、どのような形態のものでもよいが、平均粒子径が0.001～15 μ m、特に0.005～10 μ mのものが好ましい。この範囲外のものを使用すると得られる塗膜が屈曲したときに亀裂が発生したり、折り曲げ部が白化したりするので好ましくない。微細フィラーとしては、例えば微粉状シリカ、タルク、マイカ、硫酸バリウムなどの微細無機フィラーや架橋NBR微粒子などの微細有機フィラーを好適に挙げることができる。

【0035】

微細無機フィラーの使用量は、エポキシ基との反応性を有する置換基を有し且

つポリシロキサン骨格を含有してなる有機溶剤可溶性樹脂 100 重量部に対して、合計で 20～150 重量部、好ましくは 40～125 重量部である。使用量が余り多すぎたり、余り少なすぎると塗膜の折り曲げによりクラックが発生したり、印刷性、半田耐熱性、銅箔変色性が影響を受けるので上記範囲が好適である。また、微細無機フィラー、特に微粉状シリカとタルク、マイカあるいは硫酸バリウムの少なくとも 1 種とを組み合わせ使用し、微粉状シリカをエポキシ基との反応性を有する置換基を有し且つポリシロキサン骨格を含有してなる有機溶剤可溶性樹脂 100 重量部に対して 1～50 重量部、特に 5～40 重量部、タルク、マイカあるいは硫酸バリウムの少なくとも 1 種を 20～130 重量部使用することが、印刷性や得られる硬化絶縁膜の性能を考慮すると特に好ましい。

【0036】

また、本発明の絶縁膜用組成物においては、有機着色顔料、無機着色顔料を所定量、例えばエポキシ基との反応性を有する基を有し且つポリシロキサン骨格を含有してなる有機溶剤可溶性樹脂 100 重量部に対して、0～100 重量部程度使用することができる。

また、本発明の絶縁膜用組成物においては、消泡剤を所定量、例えばエポキシ基との反応性を有する置換基を有し且つポリシロキサン骨格を含有してなる有機溶剤可溶性樹脂 100 重量部に対して、0.1～10 重量部程度使用することができる。

【0037】

本発明の絶縁膜用組成物は、エポキシ基との反応性を有する置換基を有し且つポリシロキサン骨格を含有してなる樹脂、例えばポリイミドシロキサンと、エポキシ化合物と、微細フィラーと、有機溶媒などとを、所定量混合し、均一に攪拌・混合することによって容易に得ることができる。混合する際に有機溶媒中で混合して溶液組成物にすることができる。有機溶媒に混合させて溶液組成物にするにあたっては、エポキシ基との反応性を有する置換基を有し且つポリシロキサン骨格を含有してなる樹脂例えばポリイミドシロキサンの重合溶液をそのままでも、又その重合溶液を適当な有機溶媒で希釈したものを使用してもよい。有機溶媒としては、前記樹脂例えばポリイミドシロキサンを得る際に使用できる有機極性

溶媒を挙げることができるが、沸点 140℃以上で 210℃以下のものを使用することが好ましい。沸点 180℃以上特に 200℃以上である有機溶媒（例えばメチルトリグリムなど）を使用すると、溶媒の蒸発による散逸が極めて減少するので、又その印刷インクを使用してスクリーン印刷などで印刷を支障なく好適に行うことができるので最適である。有機溶媒は、エポキシ基との反応性を有する置換基を有し且つポリシロキサン骨格を含有してなる樹脂、例えばポリイミドシロキサン 100 重量部に対して 60～200 重量程度使用する。

【0038】

本発明の絶縁膜用組成物は、室温（25℃）で溶液粘度が 100～600 ポイズであることが作業性や溶液物性、その保護膜特性上などから適当である。

【0039】

本発明の絶縁膜用組成物は、ICチップなどのチップ部品を実装する電気電子部品の絶縁膜（保護膜）を形成するために用いることができる。

例えば、導電性金属箔で形成された配線パターンを有する絶縁性フィルムのパターン面に、乾燥膜の厚さが 3～60 μm 程度となるようにスクリーン印刷などによって印刷して塗布した後、50～100℃程度の温度で 5～60 分間程度、次いで、100～210℃程度好適には 120～200℃で 5～120 分間好適には 10～60 分間程度の 2 段階で加熱し乾燥して、好適には弾性率が 0.1～20 kgf/mm² の絶縁膜を形成することが好ましい。

【0040】

更に、本発明の絶縁膜用組成物は、50～130℃程度特に 60～120℃の低温の加熱処理によって硬化させて、前記のような良好な性能を持った絶縁膜を容易に形成することができる。

このために、本発明の絶縁膜用組成物は、実装工程において、160℃程度又はそれ以上の比較的高温の加熱処理によって硬化絶縁膜を形成することもできるし、130℃以下好ましくは 120℃程度以下の比較的低温の加熱処理によって硬化絶縁膜を形成することもできる。また、130℃以下好ましくは 120℃程度以下の比較的低温の加熱処理によって硬化絶縁膜を形成したあとで、更に 160℃程度又はそれ以上の比較的高温の加熱処理がおこなわれても構わない。

【0041】

言い換えれば、本発明の絶縁膜用組成物は、例えば絶縁フィルム基材に IC チップなどのチップ部品を実装する際に、配線パターンを保護する絶縁膜を形成した後でスズメッキする手順で実装することもできるし、配線パターンを先にスズメッキした後でそれを保護するための絶縁膜を形成する手順で実装することも可能である。

先にスズメッキする手順は、例えば絶縁フィルム基材に実装する場合、以下のようになる。即ち、①絶縁フィルム基材表面に形成された銅箔の配線パターン表面をスズメッキする。②絶縁フィルム基材表面の所定部分に、本発明の絶縁膜用組成物を塗布または印刷し、それを 120℃程度以下の比較的低温で加熱処理して硬化させて絶縁膜（保護膜）を形成する。③ICチップなどの電子部品を金バンプなどを用いて絶縁膜を形成していない配線パターンのインナーリード部などに実装する。この時、接続部が金スズ共晶を形成するように、短時間だが 400℃程度以上の加熱処理がなされる。④次いで IC チップなどを封止材料などによって保護する。この時に封止材料などを硬化させるために 160℃程度の温度で加熱処理がおこなわれる。

【0042】

本発明の絶縁膜用組成物が前述の先にスズメッキする手順で用いられて、電子部品の絶縁膜を形成したときの一例について、概略の断面図を図 1 に示す。

図 1 において、例えば 25 μ m 厚のポリイミドフィルム 1 の表面に、例えば 12 μ m 厚の銅箔で配線パターン 2 が形成されており、その表面をメッキされた例えば 0.5 μ m 厚のスズ層 3 が覆っている。更にそれらの表面を、インナーリードの接続部分を除いてこの発明の絶縁用組成物からなる絶縁膜 4 が例えば 10 μ m 厚の保護膜を形成している。接続部分では金バンプ 5 を用い IC チップ 6 が実装され、例えばエポキシ樹脂系の封止材料 7 によって保護されている。

【0043】

また、本発明の絶縁膜用組成物は、導電性金属及び絶縁性の各種材料との密着性が良好であり、硬化物は好適な機械的強度や電気絶縁性能を有しているから、電気電子部品の保護膜としてのみならず層間絶縁膜としても好適に使用すること

ができる。更に、本発明の絶縁膜用組成物は、低温圧着が可能でしかも耐熱性の接着剤として好適に使用することもできる。

【 0 0 4 4 】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を示し、この発明を説明する。尚、この発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【 0 0 4 5 】

各例において測定、評価は次の方法で行った。

(溶液粘度)

E 型粘度計 (東京計器社製) を用い、温度 2 5 ℃ で、回転数 1 0 r p m にて測定した。

(印刷性の評価)

スクリーン印刷可能で、形成された膜にピンホールがなく、端部の流れ出しがない場合を○、スクリーン印刷が不可能かまたは膜にピンホールの発生があるかあるいは端部の流れ出しがある場合を×で表示した。

【 0 0 4 6 】

(硬化絶縁膜の評価)

硬化絶縁膜の評価は、評価項目によって、以下のように加熱処理された硬化絶縁膜サンプルについておこなった。

すなわち、耐溶剤性、ガラス転移温度及び封止材料との密着性の評価は、実装工程において先にスズメッキが施された導体配線上に絶縁膜用組成物を塗布したときには 1 2 0 ℃ 程度以下で加熱硬化することを考慮して、8 0 ℃ で 3 0 分次いで 1 2 0 ℃ で 1 時間加熱処理したサンプルについておこなった。但し、封止材料との密着性の評価は、前記サンプル表面に更に封止材料を滴下して塗布し 1 6 0 ℃ で加熱硬化したから、合計で 1 2 0 ℃ 及び 1 6 0 ℃ の 2 回の加熱処理がされたことになる。

それ以外の硬化絶縁膜の評価は、実装工程において封止材料を硬化するために最終的に 1 6 0 ℃ 程度の加熱処理がおこなわれることを考慮して、8 0 ℃ で 3 0 分次いで 1 6 0 ℃ で 1 時間加熱処理したサンプルについておこなった。

【0047】

耐溶剤性の評価:

厚さがおよそ $75\ \mu\text{m}$ になるように硬化させたシート状サンプル $0.5\ \text{g}$ を $100\ \text{ml}$ のアセトン (25°C) に 30 分間浸漬した後、アセトン可溶分の重量%で示した。

【0048】

IC封止材料との密着性の評価:

$35\ \mu\text{m}$ 厚電解銅箔光沢面上に絶縁膜用組成物を $30\ \mu\text{m}$ 厚に塗布し硬化させ、この硬化膜上に IC チップ封止材料 CEL-C-5020 (日立化成工業株式会社製) を約 $1\ \text{mm}$ 厚、直径 $0.5\ \text{cm}$ 程度の円状に滴下して塗布し 160°C で硬化させサンプルとした。手でサンプルを折り曲げ、封止樹脂のはがれ具合を観察した。硬化絶縁膜で凝集破壊を起こした場合を○、硬化絶縁膜の凝集破壊と硬化絶縁膜/封止材料界面剥離が共存する場合を△、硬化絶縁膜膜/封止材料界面剥離の場合を×で示した。

【0049】

電気絶縁性 (体積抵抗) の測定:

この溶液組成物を用いて厚さ約 $75\ \mu\text{m}$ の硬化絶縁膜を形成し、その膜の電気絶縁性 (体積抵抗) を JIS C-2103 によって測定した。

引張弾性率の測定:

厚さがおよそ $75\ \mu\text{m}$ になるように硬化させたシート状サンプルを、幅 $1\ \text{cm}$ 、長さ $15\ \text{cm}$ に切り出して試験に用いた。ASTM D882 によって測定した。

【0050】

スズ潜りの測定:

厚さ $35\ \mu\text{m}$ の電解銅箔 (三井金属鉱業社製) 光沢面上に絶縁膜用組成物を $30\ \mu\text{m}$ 厚に塗布し硬化させたサンプルを、無電解スズメッキ液 (シプレイファースト社製、LT-34) を使用し、温度 70°C で 4 分間スズメッキし、絶縁膜の端部においてスズが浸入してスズ潜りが起こった部分の幅 (端部からの距離) を測定した。

【0051】

以下の各例で使用したエポキシ樹脂、硬化触媒、フィラーについて説明する。

(エポキシ樹脂)

エピコート 1007：ジャパンエポキシレジン社製、エポキシ当量 2000

エピコート 1004：ジャパンエポキシレジン社製、エポキシ当量 900

ハイカー E T B N 1300×40：宇部興産社製、エポキシ当量 2770、キシレン 50% 溶液

エピコート 157S70：ジャパンエポキシレジン社製、エポキシ当量 210

(硬化触媒)

DBU：アルドリッチ社製、1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] -7-ウンデセン

キュアゾール 2E4MZ：四国化成工業社製、2-エチル-4-メチルイミダゾール

(微粉状シリカ)

アエロジル 50：日本アエロジル株式会社製、平均粒径：30 nm

アエロジル 130：日本アエロジル株式会社製、平均粒径：16 nm

(硫酸バリウム)

硫酸バリウム B-30：堺化学工業社製、平均粒径 0.3 μ m

(タルク)

マイクロエース P-3：日本タルク社製、平均粒径 5.1 μ m

(マイカ)

MK-100：コープケミカル社製、平均粒径 3～5 μ m

【0052】

〔ポリイミドシロキサン製造〕

参考例 1

容量 500 ml のガラス製フラスコに、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 58.84 g (0.2 モル)、溶媒のトリグリム (以下、TG と略記することもある。) 120 g を仕込み、窒素雰囲気下、180℃で加熱攪拌した。 α , ω -ビス (3-アミノプロピル) ポリジメチルシロキサン (

アミノ当量 455) 154.7 g (0.17 モル)、TG 70 g を加え、180℃で 60 分間加熱攪拌した。更にこの反応溶液に 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシフェニルメタン 8.59 g (0.03 モル) 及び TG 23.4 g を加え、180℃で 5 時間加熱攪拌した後、濾過を行った。得られたポリイミドシロキサン反応溶液は、ポリマー固形分濃度 50 重量%、 η_{inh} 0.18 の溶液であった。イミド化率は実質的に 100%であった。

【0053】

参考例 2

容量 500 ml のガラス製フラスコに、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 58.84 g (0.2 モル)、TG 170 g を仕込み、窒素雰囲気下、180℃で加熱攪拌した。100℃付近まで冷却し、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(アミノ当量 455) 127.4 g (0.14 モル) と TG 50 g を加え、180℃で 60 分間加熱攪拌した。更に、室温付近まで冷却後、この反応溶液に 2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン 13.52 g (0.03 モル)、3, 5-ジアミノ安息香酸 4.56 g (0.03 モル) 及び TG 79 g を加え、180℃で 5 時間加熱攪拌した後、濾過を行った。得られたポリイミドシロキサン反応溶液は、ポリマー固形分濃度 40 重量%、 η_{inh} 0.20 の溶液であった。イミド化率は実質的に 100%であった。

【0054】

実施例 1

ガラス製容器に、参考例 1 で得たポリイミドシロキサン溶液と、ポリイミドシロキサン 100 重量部に対してエポキシ樹脂のエピコート 1007 を 10 重量部、3 級アミン硬化触媒の DBU を 2 重量部、シリコン系消泡剤を 4 重量部、微粉状シリカのアエロジル 50 を 15.8 重量部、アエロジル 130 を 1.8 重量部、硫酸バリウム B-30 を 44 重量部、タルクのマイクロエース P-30 を 11 重量部、及び、マイカの MK-100 を 11 重量部、とを加えて攪拌し均一に混合させてポリイミドシロキサン溶液組成物(溶液粘度 360 ポイズ)を得た。ポリイミドシロキサンのカルボキシル基とエポキシ化合物のエポキシ基の数量比は 5

． 5 : 1である。

【0055】

この溶液組成物は、約 5℃で 2 週間放置しても粘度変化は少なくスクリーン印刷可能であった。

この溶液組成物を用いて形成された硬化絶縁膜の電気絶縁性（体積抵抗）を測定したところ、 $5 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

この溶液組成物及び硬化絶縁膜についての評価結果を表 2 に示す。

【0056】

実施例 2

エポキシ樹脂として、エピコート 1007 を 5 重量部とエピコート 1004 を 5 重量部とを用いる以外は実施例 1 と同様にして、ポリイミドシロキサン溶液組成物（340 ポイズ）を得た。ポリイミドシロキサンのカルボキシル基とエポキシ化合物のエポキシ基の数量比は 3.4 : 1 である。この溶液組成物は、約 5℃で 2 週間放置しても粘度変化は少なくスクリーン印刷可能であった。

この溶液組成物及び硬化絶縁膜についての評価結果を表 2 に示す。

【0057】

実施例 3

エポキシ樹脂として、エピコート 1004 を 10 重量部用いる以外は実施例 1 と同様にして、ポリイミドシロキサンの溶液組成物（300 ポイズ）を得た。ポリイミドシロキサンのカルボキシル基とエポキシ化合物のエポキシ基の数量比は 2.5 : 1 である。この溶液組成物は、約 5℃で 2 週間放置しても粘度変化は少なくスクリーン印刷可能であった。

この溶液組成物を用いて形成された硬化絶縁膜の電気絶縁性（体積抵抗）を測定したところ、 $4 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

この溶液組成物及び硬化絶縁膜についての評価結果を表 2 に示す。

【0058】

実施例 4

エポキシ樹脂としてエピコート 1004 を 10 重量部用い、硬化触媒としてキュアゾール 2E4MZ を 0.3 重量部用いる以外は実施例 1 と同様にして、ポリ

イミドシロキサンの溶液組成物（480ポイズ）を得た。ポリイミドシロキサンのカルボキシル基とエポキシ化合物のエポキシ基の数量比は2.5：1である。この溶液組成物は、約5℃で2週間放置しても粘度変化は少なくスクリーン印刷可能であった。

この溶液組成物を用いて形成された硬化絶縁膜の電気絶縁性（体積抵抗）を測定したところ、 $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

この溶液組成物及び硬化絶縁膜についての評価結果を表2に示す。

【0059】

実施例5

エポキシ樹脂としてハイカーETBN1300×40を13.8重量部用いる以外は実施例1と同様にして、ポリイミドシロキサンの溶液組成物（300ポイズ）を得た。ポリイミドシロキサンのカルボキシル基とエポキシ化合物のエポキシ基の数量比は11：1である。

この溶液組成物は、約5℃で2週間放置しても粘度変化は少なくスクリーン印刷可能であった。

この溶液組成物を用いて形成された硬化絶縁膜の電気絶縁性（体積抵抗）を測定したところ、 $2 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

この溶液組成物及び硬化絶縁膜についての評価結果を表2に示す。

【0060】

実施例6

参考例2で得たポリイミドシロキサン溶液にTGを添加してポリイミドシロキサン濃度を37％に調整した溶液を用いて、ポリイミドシロキサン100重量部に対して表1に示す種類と量を配合し、ポリイミドシロキサンの溶液組成物（430ポイズ）を得た。ポリイミドシロキサンのカルボキシル基とエポキシ化合物のエポキシ基の数量比は3：1である。この溶液組成物は、約5℃で2週間放置しても粘度変化は少なくスクリーン印刷可能であった。

この溶液組成物を用いて形成された硬化絶縁膜の電気絶縁性（体積抵抗）を測定したところ、 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

この溶液組成物及び硬化絶縁膜についての評価結果を表2に示す。

【0061】

実施例 7

エポキシ樹脂としてエピコート 157S70 を 1 重量部用いる以外は実施例 1 と同様にして、ポリイミドシロキサン溶液組成物（250 ポイズ）を得た。ポリイミドシロキサンのカルボキシル基とエポキシ化合物のエポキシ基の数量比は 5.8 : 1 である。この溶液組成物は、約 5℃ で 2 週間放置しても粘度変化は少なくスクリーン印刷可能であった。

この溶液組成物を用いて形成された硬化絶縁膜の電気絶縁性（体積抵抗）を測定したところ、 $5 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

この溶液組成物及び硬化絶縁膜についての評価結果を表 2 に示す。

【0062】

比較例 1

エポキシ樹脂としてエピコート 157S70 を 10 重量部用いる以外は実施例 1 と同様にして、ポリイミドシロキサンの溶液組成物（380 ポイズ）を得た。ポリイミドシロキサンのカルボキシル基とエポキシ化合物のエポキシ基の数量比は 0.6 : 1 である。

この溶液組成物及び硬化絶縁膜についての評価結果を表 2 に示す。

【0063】

比較例 2

エポキシ樹脂としてエピコート 157S70 を 0.4 重量部用いる以外は実施例 1 と同様にして、ポリイミドシロキサンの溶液組成物（280 ポイズ）を得た。ポリイミドシロキサンのカルボキシル基とエポキシ化合物のエポキシ基の数量比は 14.1 : 1 である。

この溶液組成物及び硬化絶縁膜についての評価結果を表 2 に示す。

【0064】

【表 1】

	ポリイミドシ ロキサン		エポキシ樹脂		触媒		フィラー アロジール50/アロジール130 /硫酸バリウム/タルク/マイカ
	参考例1	100	エポキシ1007	10	DBU	2	15.8/1.8/44/11/11
実施例1	参考例1	100	エポキシ1007	5	DBU	2	15.8/1.8/44/11/11
実施例2	参考例1	100	エポキシ1004	5			
実施例3	参考例1	100	エポキシ1004	10	DBU	2	15.8/1.8/44/11/11
実施例4	参考例1	100	エポキシ1004	10	2E4 MZ	0.3	15.8/1.8/44/11/11
実施例5	参考例1	100	マイカ-ETBN	13.8	DBU	2	15.8/1.8/44/11/11
実施例6	参考例2	100	エポキシ1007	10	DBU	2	14/0/40/12/10
実施例7	参考例1	100	エポキシ157S70	1	DBU	0.5	15.8/1.8/44/11/11
比較例1	参考例1	100	エポキシ157S70	10	DBU	2	15.8/1.8/44/11/11
比較例2	参考例1	100	エポキシ157S70	0.4	DBU	0.5	15.8/1.8/44/11/11

DBU : 1,8 - ジアザビシクロ [5.4.0] - 7 - ウンデセン

2E4MZ : 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール

【0065】

【表 2】

	カルボキシル基 ：イソキシル基	粘度 (ポイズ)	印刷性	耐溶剤性 (%)	弾性率 (kgf/mm ²)	封止材 密着性	スズ潜り (μ m)
実施例1	5.5 : 1	360	○	3.1	7	○	25
実施例2	3.4 : 1	340	○	2.7	8	○	25
実施例3	2.5 : 1	300	○	3.0	9	△	25
実施例4	2.5 : 1	480	○	3.3	10	△	25
実施例5	11.0 : 1	300	○	3.6	6	○	32
実施例6	3.0 : 1	430	○	1.5	8	○	30
実施例7	5.8 : 1	250	○	5.7	3	△	85
比較例1	0.6 : 1	380	○	3.6	10	×	110
比較例2	14.4 : 1	280	○	21.4	3	○	—

【0066】

【発明の効果】

本発明は、以上説明したとおりのものであるから、以下の効果を奏する。

すなわち、本発明は、貯蔵安定性が優れ、フレキシブル配線基板などの基材上にスクリーン印刷などの方法で良好に塗布が可能であり、それを加熱処理したときに実質的にカールが発生することがなく（非カール性）、得られた硬化絶縁膜の耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性（耐ハンダフラックス性、耐ハンダ銅箔変色性）、耐屈曲性、及び電気特性が優れるので、電子部品などの絶縁膜（保護膜、ソルダレジスト、層間絶縁層など）を形成するための印刷インキ又は塗布用ワニスとして好適な絶縁膜用組成物であって、特に、基材に塗布後120℃程度以下の低温での加熱処理によっても硬化絶縁膜を得ることが可能であり、加熱処理して得られた硬化絶縁膜は基材や封止材料との密着性が特に良好であり更にスズ潜りが小さくて良好な耐スズメッキ性を有する、電子部品などの絶縁膜（保護膜、ソルダレジスト、層間絶縁層など）を形成するための印刷インキ又は塗布用ワニスとして好適な絶縁膜用組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

絶縁膜フィルム基材に I C などのチップ部品などを実装した部品であって、配線パターン表面を先にスズメッキし次いでこの発明のポリイミドシロキサン絶縁膜用組成物からなる硬化絶縁膜（保護膜）を形成する手順で、絶縁フィルム基材にチップ部品を実装したときの一例の概略の断面図である。

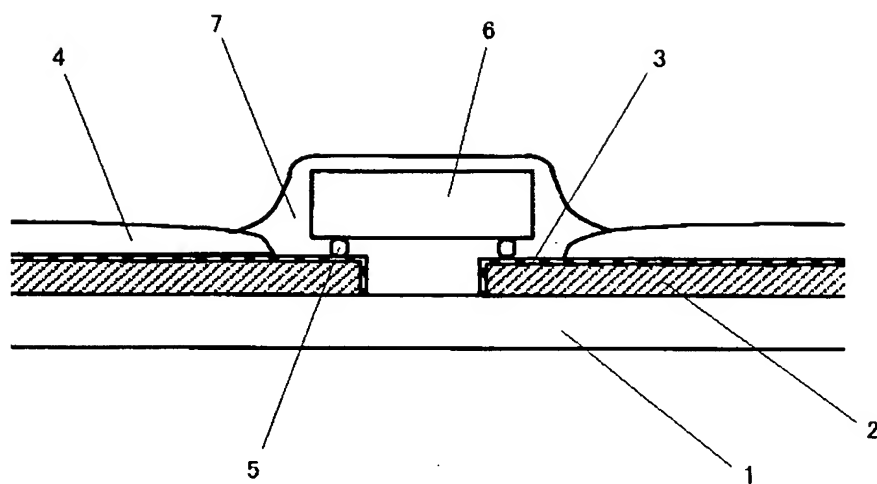
【符号の説明】

- 1：ポリイミドフィルム
- 2：銅箔からなる配線パターン
- 3：メッキされたスズ層
- 4：絶縁用組成物からなる硬化絶縁膜（保護膜）
- 5：金バンプ 5 を用いた接合部位
- 6：I C チップ
- 7：封止材料

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、貯蔵安定性が優れ、基材上にスクリーン印刷で塗布が可能であり、加熱処理したときに実質的にカールがなく、硬化絶縁膜の耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、耐屈曲性及び電気特性が優れ、特に、基材に塗布後 1 2 0 ℃程度以下の低温での加熱処理によっても硬化絶縁膜を得ることが可能であり、硬化絶縁膜は基材や封止材料との密着性が特に良好であり更に良好な耐スズメッキ性を有する、絶縁膜用組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、エポキシ基との反応性を有する置換基を有し且つポリシロキサン骨格を含有してなる有機溶剤可溶性樹脂 1 0 0 重量部、エポキシ化合物 0 . 5 ～ 3 0 重量部、及び、有機溶媒を含有してなる絶縁膜用組成物であって、のエポキシ基との反応性を有する置換基とのエポキシ基との量比（モル比）が 1 : 1 ～ 1 3 : 1 になるように構成された絶縁膜用組成物に関する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 9 7 0 5 0
受付番号	5 0 3 0 1 1 7 1 6 7 0
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 7 月 1 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成 15 年 7 月 15 日

特 願 2 0 0 3 - 1 9 7 0 5 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 2 0 6]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6

氏 名

宇部興産株式会社